

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-294880

(43)公開日 平成5年(1993)11月9日

(51)IntCl ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 C 43/14		8619-4H		
B 0 1 J 31/12		7821-4G		
C 0 7 C 41/03				
// C 0 7 B 61/00	3 0 0			
C 0 8 G 65/28	N Q P	9167-4J		

審査請求 未請求 請求項の数1(全 4 頁)

(21)出願番号 特願平4-96534

(22)出願日 平成4年(1992)4月16日

(71)出願人 000000918

花王株式会社

東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号

(72)発明者 岩橋 政昭

和歌山県海南市船尾261-15

(72)発明者 横田 行永

大阪府阪南市鳥取中208-10

(74)代理人 弁理士 古谷 馨 (外3名)

(54)【発明の名称】 多価アルコールアルキレンオキシド付加物の製造法

(57)【要約】

【目的】 製造直後の色相及び匂いが良好で、且つ貯蔵時における、経時的な匂いの劣化も抑制された多価アルコールアルキレンオキシド付加物及びその製造法を提供する。

【構成】 一般式(I)で表わされる脂肪酸金属塩の存在下、多価アルコールにアルキレンオキシドを付加させて、多価アルコールアルキレンオキシド付加物を得る。

$$(RCOO)_n M \quad (I)$$

〔式中、R は分岐鎖であってもよい、炭素数1~21のアルキル基又はアルケニル基、M はアルカリ金属、周期律表IIa 族原子又はIIIa族原子、n はM の価数を示す。〕

Best Available Copy

(2)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式 (I) で表わされる脂肪酸金属塩の存在下、多価アルコールにアルキレンオキシドを付加させることを特徴とする、多価アルコールアルキレンオキシド付加物の製造法。



〔式中、R：分岐鎖であってもよい、炭素数1～21のアルキル基又はアルケニル基を示す。

M：アルカリ金属、周期律表IIa族原子又はIIIa族原子を示す。

n：Mの価数を示す。〕

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、界面活性剤として有用な、色相及び匂いの良好な多価アルコールアルキレンオキシド付加物の製造法に関する。

【0002】

【従来技術及び発明が解決しようとする課題】多価アルコール類とアルキレンオキシドとを反応させて得られる、多価アルコール類アルキレンオキシド付加物は、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、ナトリウムアルコキシド等のアルカリ触媒、又は三フッ化ホウ素、四塩化スズ等の酸性触媒の存在下、多価アルコール類にアルキレンオキシドを付加して製造される。しかしながら、このような触媒を使用した場合、色相及び匂いの両方を満足すべき水準に維持した多価アルコールアルキレンオキシド付加物を得ることは困難であった。例えば、特開昭61-246140号公報には水酸化カリウムを触媒として多価アルコールにアルキレンオキシドを付加させ、得られた多価アルコールアルキレンオキシド付加物に乳酸及び／又は乳酸塩を添加して、多価アルコールアルキレンオキシド付加物の貯蔵時における、経時的な匂いの劣化を抑制する方法が開示されている。しかしながら、この方法は、経時的な匂いの劣化は抑制するものの、アルキレンオキシド付加反応における触媒として、水酸化カリウムのようなアルカリ金属水酸化物を使用している為、多価アルコールアルキレンオキシド付加物製造直後の匂いが、満足すべき水準に達せず、従って、匂いの良好な多価アルコールアルキレンオキシド付加物を得る方法としては未だ満足すべきものではなかった。従って、本発明の課題は、製造直後の色相及び匂いが良好で、且つ貯蔵時における、経時的な匂いの劣化も抑制された多価アルコールアルキレンオキシド付加物及びその製造法を提供することである。

【0003】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決するため鋭意検討の結果、多価アルコールにアルキレンオキシドを付加させる際、特定の脂肪酸金属塩を存在させることにより、上記目的を達成し得ることを見出し、本発明を完成した。即ち、本発明は、一般式

2

(I) で表わされる脂肪酸金属塩の存在下、多価アルコールにアルキレンオキシドを付加させることを特徴とする、多価アルコールアルキレンオキシド付加物の製造法を提供するものである。



〔式中、R：分岐鎖であってもよい、炭素数1～21のアルキル基又はアルケニル基を示す。

M：アルカリ金属、周期律表IIa族原子又はIIIa族原子を示す。

10 n：Mの価数を示す。〕

本発明において、使用される多価アルコールとは、分子内に2個以上の水酸基を有する化合物を意味し、例えばモノエチレングリコール、モノプロピレングリコール、

1,4-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、2,4-ペンタンジオール、ペンタエリスリトール、1,6-ヘキサンジオール、2,5-ヘキサンジオール、2-メチル-1,3-ペンタンジオール、2-メチル-2,4-ペンタンジオール、2,4-ヘプタンジオール、2,2-ジメチル-1,3-プロパンジオール、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオール、1,4-シクロヘキサンジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール、1,2-ビス(ヒドロキシメチル)シクロヘキサン、1,2-ビス(ヒドロキシエチル)シクロヘキサン、トリメチロールプロパン、2,2-ジメチル-3-ヒドロキシプロピル-2,2-ジメチル-3-ヒドロキシプロピオネート、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、ビスフェノールA、水素化ビスフェノールA、トリメチロールエタン、グリセリン、ソルビトール、蔗糖、アルキルグルコシド、その他にプロピレンオキシドとプロピレングリコールとの縮合により生成した疎水性基体とエチレンオキシドとの縮合生成物等が挙げられる。

【0005】又、本発明において使用されるアルキレンオキシドとしては、炭素数2～3のアルキレンオキシドが好ましく、具体的にはエチレンオキシド、プロピレンオキシド又はそれらの混合物が挙げられる。本発明において、多価アルコールに対するアルキレンオキシドの付加モル数は1～200モル程度である。

【0006】さらに、本発明において使用される一般式(I)で表わされる脂肪酸金属塩としては、酢酸、プロピオン酸、酪酸、2-エチルヘキサン酸、カブロン酸、カプリル酸、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、エルカ酸等のアルカリ金属塩、周期律表IIa族金属塩、IIIa族金属塩、例えばLi塩、Na塩、K塩、Ca塩、Mg塩、Ba塩、Al塩等が例示される。

【0007】この脂肪酸金属塩の使用量は、製造原料である多価アルコールに対し、0.001～5重量%が好まし

Best Available Copy

(3)

3

く、更に好ましくは0.01～3重量%である。脂肪酸金属塩の量が0.001重量%未満の場合には、アルキレンオキシド付加反応の反応速度が遅く、良好な匂いの多価アルコールアルキレンオキシド付加物は得られない。また5重量%を超える場合には、得られた多価アルコールアルキレンオキシド付加物に於いて、濁りが生じる虞れがあり、好ましくない。

【0008】本発明の製造法において、アルキレンオキシドを付加させる温度は100～170℃程度であり、エチレンオキシドを付加させる場合は130～170℃、プロピレンオキシドを付加させる場合は100～170℃、その両者をランダムに付加させる場合は100～170℃の温度範囲を選択し得る。

【0009】本発明の製造法において反応時間は所望の付加モル数のアルキレンオキシドが消費されるに充分な反応時間であり、反応圧は0.1～10.0kg/cm²ゲージが好ましく、更に好ましくは0.1～6.0kg/cm²ゲージである。

【0010】本発明の製造法において、色相がより良好な多価アルコールアルキレンオキシド付加物を得る為に、原料多価アルコールに対し、着色防止剤として0.001～5重量%の水素化ホウ素塩をさらに反応系内に存在させ、アルキレンオキシド付加反応を行なうことができる。この場合において、水素化ホウ素塩としては、NaBH₄、LiBH₄、KBH₄等が例示される。

【0011】本発明の製造法は、アルキレンオキシド付加反応触媒として、NaOH、KOH等のアルカリ金属水酸化物の使用を完全に排除するものではなく、本発明の効果を損なわない程度に使用することは何ら差支えない。

【0012】

【実施例】以下、実施例にて、本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

【0013】実施例1

オートクレーブ中にソルビトール(182g、1.0モル)と、触媒として酢酸ソーダ(0.82g、0.45重量%対ソルビトール)及び酢酸(0.06g、0.03重量%対ソルビトール)を添加し、エチレンオキシド(176g、g、4モル)を仕込み140～150℃、4kg/cm²ゲージにて3時間反応させ、ソルビトールアルキレンオキシド付加物を得た。この生成物の色相及び匂いを表1に示した。

【0014】実施例2

オートクレーブ中にソルビトール(182g、1.0モル)と、触媒として酢酸ソーダ(0.95g、0.45重量%対ソルビトール)及び酢酸(0.06g、0.03重量%対ソルビトール)を添加しプロピレンオキシド(580g、10モル)を仕込み160～170℃、4kg/cm²ゲージにて6時間反応させ、ソルビトールアルキレンオキシド付加物を得た。この生成物の色相及び匂いを表1に示した。

【0015】実施例3

4

オートクレーブ中にソルビトール(182g、1.0モル)と、触媒として酢酸ソーダ(1.6g、0.9重量%対ソルビトール)及び酢酸(0.11g、0.06重量%対ソルビトール)を添加し、プロピレンオキシド(1160g、20モル)を仕込み140～150℃で圧力3～4kg/cm²ゲージで、7時間反応させ、ソルビトールアルキレンオキシド付加物を得た。この生成物の色相及び匂いを表1に示した。

【0016】実施例4

オートクレーブ中にソルビトール(182g、1.0モル)と、触媒として酢酸ソーダ(0.8g、0.45重量%対ソルビトール)及び酢酸(0.05g、0.03重量%対ソルビトール)を添加し、エチレンオキシド(880g、20モル)を仕込み140～150℃、で圧力3～4kg/cm²ゲージで、7時間反応させ、ソルビトールアルキレンオキシド付加物を得た。この生成物の色相及び匂いを表1に示した。

【0017】実施例5

オートクレーブ中にメチルグルコシド(194g、1モル)と、NaBH₄(3.8g、2重量%対メチルグルコシド)、並びに触媒として酢酸ソーダ(1.0g、0.5重量%対メチルグルコシド)及び酢酸(0.05g、0.03重量%対メチルグルコシド)を添加し、エチレンオキシド(440g、10モル)を仕込み、140～150℃、4kg/cm²ゲージで4時間反応させ、メチルグルコシドのアルキレンオキシド付加物を得た。この生成物の色相及び匂いを表1に示した。

【0018】比較例1

触媒としてKOH(0.05g、0.3重量%対ソルビトール)を使用すること以外は、実施例1と同様に反応を行ない、ソルビトールのアルキレンオキシド付加物を得た。反応を完結させるのに5時間要した。この生成物の色相及び匂いを表1に示した。

【0019】比較例2

触媒としてKOH(0.027g、0.15重量%対ソルビトール)を使用すること以外は、実施例2と同様に反応を行ない、ソルビトールのアルキレンオキシド付加物を得た。反応を完結させるのに8時間要した。この生成物の色相及び匂いを表1に示した。

【0020】比較例3

触媒としてKOH(1.2g、0.6重量%対メチルグルコシド)を使用すること以外は、実施例5と同様に反応を行ない、メチルグルコシドのアルキレンオキシド付加物を得た。反応を完結させるのに5時間要した。この生成物の色相及び匂いを表1に示した。

【0021】

【表1】

(4)

	色相(APHA) *1	匂い *2
実施例 1	30	○
2	30	○
3	30	○
4	30	○
5	100	○
比較例 1	100	△
2	150	△
3	≥500 *3	×

【0022】注)

- *1 数値が低い程、色相は良好である。
 *2 10人のパネラーにより、匂いを判定した。
 ○…無臭又は微臭である
 △…やや刺激的な臭いがする。
 ×…刺激的な臭いがする。
 *3 色相が悪く、測定不可能であった。

【0023】

【発明の効果】本発明の製造法によれば、色相及び匂いが極めて良好であり、界面活性剤として有用な、多価アルコールアルキレンオキシド付加物が得られる。

【手続補正書】

【提出日】平成4年5月28日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0014

【補正方法】変更

【補正内容】

【0014】実施例2

オートクレープ中にソルビトール(182g、1.0モル)と、触媒として酢酸ソーダ(0.82g、0.45重量%対ソルビトール)及び酢酸(0.06g、0.03重量%対ソルビトール)を添加しプロピレンオキシド(580g、10モル)を仕込み160~170℃、4kg/cm²ゲージにて6時間反応させ、ソルビトールアルキレンオキシド付加物を得た。この生成物の色相及び匂いを表1に示した。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0016

【補正方法】変更

【補正内容】

【0016】実施例4

オートクレープ中にソルビトール(182g、1.0モル)と、触媒として酢酸ソーダ(0.82g、0.45重量%対ソルビトール)及び酢酸(0.06g、0.03重量%対ソルビトール)を添加し、エチレンオキシド(880g、20モル)を仕込み140~150℃、で圧力3~4kg/cm²ゲージで、7時間反応させ、ソルビトールアルキレンオキシド付加物を得た。この生成物の色相及び匂いを表1に示した。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0017

【補正方法】変更

【補正内容】

【0017】実施例5

オートクレープ中にメチルグルコシド(194g、1モル)と、NaBH₄(3.8g、2重量%対メチルグルコシド)、並びに触媒として酢酸ソーダ(1.0g、0.5重量%対メチルグルコシド)及び酢酸(0.06g、0.03重量%対メチルグルコシド)を添加し、エチレンオキシド(440g、10モル)を仕込み、140~150℃、4kg/cm²ゲージで4時間反応させ、メチルグルコシドのアルキレンオキシド付加物を得た。この生成物の色相及び匂いを表1に示した。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0018

【補正方法】変更

【補正内容】

【0018】比較例1

触媒としてKOH(0.56g、0.3重量%対ソルビトール)を使用すること以外は、実施例1と同様に反応を行ない、ソルビトールのアルキレンオキシド付加物を得た。反応を完結させるのに5時間要した。この生成物の色相及び匂いを表1に示した。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0019

【補正方法】変更

【補正内容】

【0019】比較例2

触媒としてKOH(2.8g、1.5重量%対ソルビトール)を使用すること以外は、実施例2と同様に反応を行ない、ソルビトールのアルキレンオキシド付加物を得た。反応を完結させるのに8時間要した。この生成物の色相及び匂いを表1に示した。

Best Available Copy

AN 1993-392604 [49] WPIDS

DNC C1993-174655

TI Poly ol alkylene oxide adduct prepn. - by addn. reaction of poly ol(s) with alkylene oxide(s) in presence of fatty acid salt catalyst, used as surfactant with good storage stability.

DC A25 A97 D25 E17

PA (KAOS) KAO CORP

CYC 1

PI JP 05294880 A 19931109 (199349) * 4 C07C043-14

ADT JP 05294880 A JP 1992-96534 19920416

PRA1 JP 1992-96534 19920416

IC ICM C07C043-14

ICS B01J031-12; C07C041-03

ICA C07B061-00; C08G065-28

AB JP 05294880 A UPAB: 19940126

Prepn. of polyol alkylene oxide adduct (I) comprises addn. reaction of alkylene oxide(s) (II) to polyol(s) (III) in presence of fatty acid salt(s) (RCOO)nM (IV), where R = 1-21C alkyl, alkenyl, M = alkali metal, Gp. Ila and IIIa atoms and n = valency of M.

(III) (e. g. (poly)ethylene glycol, (poly)propylene glycol, glycerol, sorbitol etc.) 0.001-5 wt. % (pref. 0.01-3 wt. %) (IV) and 0.001-5 wt. % borohydrate (e. g. sodium borohydrate) and 1-200 mol-fold (II) (ethylene oxide and/or propylene oxide) are pref. charged into an autoclave and the mixt. is heated at 100-170 deg. C to obtain (I).

USE/ADVANTAGE - (I) is useful as surfactant with good storage stability and improved colour and odour. The quality of the prod. and reaction time are improved markedly.

In an example, prepd. of the sorbitol ethylene oxide adduct, sorbitol (182 g.), sodium acetate (0.8 g.) and acetic acid (0.06 g) were charged into an autoclave, then ethylene oxide (176 g.) was fed to the autoclave. The mixt. was heated at 140-150 deg. C for 3 hrs. to obtain colourless and odourless adduct.

Dwg. 0/0

FS CPI

FA AB; DCN

MC CPI: A05-H01; A10-E21; A10-E22; A12-W12C; E10-E04J

Best Available Copy

FA AB; DCN

MC CPI: A12-E07A; A12-W12F; E10-E04J; E10-E04M3; L03-H04E6; M23-F
EPI: V04-R04A; X24-A01